

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/024819 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 59/00,
C08J 9/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009907

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. September 2003 (06.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 42 186.2 10. September 2002 (10.09.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TICONA GMBH [DE/DE]; Professor-Staudinger-
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFEIFFER, Bern-
hard [DE/DE]; Herrmann-Schuster-Strasse 76, 65510
Wallbach (DE). BERNSTEIN, Rainer [DE/DE]; So-
phie-Scholl-Strasse 36, 64823 Gross Umstadt (DE).(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**Veröffentlicht:**— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des BerichtsZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: MOULDED BODIES CONTAINING POLYACETALS AND METHODS FOR PRODUCING SAID MOULDED BOD-
IES(54) Bezeichnung: FORMKÖRPER ENTHALTEND POLYACETALE SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DIESER
FORMKÖRPER(57) Abstract: The invention relates to moulded bodies comprising polyacetals, said bodies having a microcellular structure. The
moulded bodies have excellent mechanical characteristics, in addition to a negligible tendency to stress cracking. The invention also
relates to methods for producing the inventive moulded bodies.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper umfassend Polyacetate, wobei der Formkörper eine micro-
zelluläre Struktur aufweist. Die Formkörper haben ausgezeichnete mechanische Eigenschaften. Des weiteren zeigen die Formkörper
eine sehr geringe Neigung zur Spannungsrissbildung. Darüber werden Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemässen Form-
körpern offenbart.

Beschreibung

Formkörper enthaltend Polyacetale sowie Verfahren zur Herstellung dieser

5 Formkörper

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyacetal enthaltende Formkörper mit Wanddickenunterschieden, die besonders hervorragende mechanische und chemische Eigenschaften aufweisen. Des weiteren sind Verfahren zur Herstellung dieser Polyacetal-Formkörper Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 10 Formkörper aus Polyacetalen sind seit langem bekannt, wobei diese Formkörper schon ein gutes Eigenschaftsprofil aufweisen. Einige Anwendungen benötigen jedoch Formkörper, die eine besonders hohe mechanische Stabilität aufweisen. Im allgemeinen werden die mechanischen Eigenschaften durch die Zugabe von Zusatzstoffen verbessert. Diese Möglichkeit ist jedoch teuer, wobei insbesondere die
- 15 Recyclbarkeit der Kunststoffe verschlechtert wird.

- Des weiteren kann die Wandstärke der Formkörper vergrößert werden. Diese Möglichkeit ist jedoch Materialintensiv und somit aufwendig, wobei die Teile auch ein größeres Gewicht aufweisen. In vielen Bereichen, beispielsweise im Automobilbau wird jedoch versucht, durch Reduzierung der Wanddicken der Formkörper Gewicht
- 20 zu sparen. Dementsprechend ist auch diese Möglichkeit mit Nachteilen verbunden.

Obwohl Polyacetale im allgemeinen eine geringe Neigung zur Bildung von Spannungsrissen zeigen, so ist auch diese Eigenschaft verbesserungswürdig. Dies gilt insbesondere für Spezialanwendungen, bei denen ein besonders hoher Wert auf eine geringe Neigung zur Bildung von derartigen Defekten gelegt wird.

- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, Polyacetal enthaltende Formkörper mit Wanddickenunterschieden zur Verfügung zu stellen, die eine besonders hohe mechanische Stabilität aufweisen. Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung Formkörper zur Verfügung zu stellen, die eine besonders

geringe Neigung zur Bildung von Spannungsrisen aufweisen. Des weiteren sollten die Formkörper der vorliegenden Erfindung besonders einfach und kostengünstig herstellbar sein. Weiterhin sollten die Formkörper ohne besonders hohen Aufwand recycelbar sein.

- 5 Gelöst werden diese Aufgaben durch Formkörper mit allen Merkmalen des Anspruchs 1. Hierdurch werden Formkörper zur Verfügung gestellt, die eine hohe mechanische Stabilität aufweisen. So zeigen die erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere bezogen auf das geringe Eigengewicht, ein hohes
Einschraubdrehmoment sowie ein hohes Überdrehmoment, jeweils gemessen mit 2
10 D Einschraubtiefe und 500 U/min bei 23°C. Darüber hinaus zeigen die Formkörper der vorliegenden Erfindung eine besonders geringe Neigung zur Bildung von Spannungsrisen.

- Die Wanddicke der erfindungsgemäßen Formkörpern kann in weiten Bereich liegen. Vorzugsweise weisen die Formkörper eine Wanddicke bis zu 100 mm, insbesondere
15 bis zu 10 mm und besonders bevorzugt bis zu 5 mm auf. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, dass die Wanddicke des Formkörper auch Unterschiede aufweisen kann. Bevorzugte Formkörper zeichnen sich durch Wanddickenunterschiede aus, wobei die Differenz zwischen minimaler Wanddicke und maximaler Wanddicke insbesondere mindestens 1 mm, vorzugsweise mindestens 3 mm und besonders
20 bevorzugt mindestens 5 mm beträgt. Von den Durchbrüchen abgesehen, liegt das Verhältnis von maximaler Wanddicke zu minimaler Wanddicke vorzugsweise im Bereich von 1,1 bis 100, insbesondere 2 bis 50 und besonders bevorzugt 4 bis 20.

- Die mittlere Wanddicke des Formkörpers kann berechnet werden, indem das Volumen der den Formkörper bildenden Masse, inklusive der mikrozellulären
25 Struktur durch die Fläche des Formkörpers dividiert wird, wobei sich diese Fläche aus der gesamten Oberfläche des Formkörpers ergibt. Hierbei wird die gesamte Oberfläche durch zwei dividiert, um zur Fläche zu gelangen. Die mittlere Wanddicke des Formkörpers liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 100 mm, vorzugsweise 0,5 bis 10 mm und besonders bevorzugt 1 bis 5 mm.

Ein essentieller Bestandteil der erfindungsgemäßen Formkörper sind Polyacetale. Hierbei handelt es sich um Polyoxymethylen-Homo- und/oder Copolymerisate, wobei im Rahmen der Erfindung hierunter sowohl ein Homopolymerisat allein, mehrere Homopolymerisate in Mischung miteinander, ein Copolymerisat allein, mehrere

5- Copolymerisate in Mischung miteinander sowie Mischungen verstanden werden, die ein oder mehrere Homopolymerisate zusammen mit ein oder mehreren Copolymerisaten aufweisen.

Die Polyacetale bilden den Hauptbestandteil der Formmassen, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper dienen. Die Polyoxymethylene können unter

10 anderem Homopolymere des Formaldehyds oder des Trioxans sein oder Copolymere des Trioxans. Sie können eine lineäre Struktur aufweisen, aber auch verzweigt oder vernetzt sein. Sie können einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden.

Unter Homopolymeren des Formaldehyds oder des Trioxans werden dabei solche

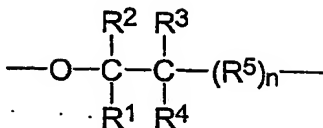
15 Polymere verstanden, deren halbacetalische Hydroxylendgruppen chemisch, beispielsweise durch Veresterung oder Veretherung, gegen Abbau stabilisiert sind. Unter Copolymeren des Trioxans werden Copolymere aus Trioxan und mindestens einer mit Trioxan copolymerisierbaren Verbindung verstanden.

Die Homopolymerisate haben i. d. R. thermisch stabile Endgruppen wie Ester- oder

20 Ethergruppen. Die Copolymerisate des Formaldehyds oder des Trioxans weisen vorteilhafterweise mehr als 50 %, insbesondere mehr als 75 %, Oxymethylengruppen auf. Besonders bewährt haben sich Copolymerisate, in welchen mindestens 0,1 Gew.-% Gruppen des Copolymeren enthalten sind, die mindestens zwei benachbarte Kohlenstoffatome in der Kette haben. Besondere

25 technische Bedeutung haben Polyoxymethylene erlangt, die 1 bis 10 Gew.-% Comonomere enthalten.

Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere bevorzugt, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 0,3 bis 10 mol-% an wiederkehrenden Einheiten

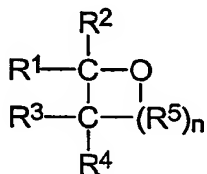


aufweisen, wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder C_1 - bis

5 C_4 -haloalkylsubstituierte Methylengruppe oder eine entsprechende

Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat.

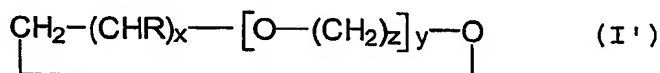
Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel



10

wobei R^1 bis R^5 und n die oben genannte Bedeutung haben.

Als Comonomere sind insbesondere Verbindungen der Formel



geeignet, in der R ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 6, vorzugsweise 4;

15 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, der mit 1, 2 oder 3 Halogenatomen, vorzugsweise

Chloratomen, substituiert sein kann, einen Alkoxymethylrest mit 2 bis 6,

vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest oder einen

Phenoxymethylrest bedeutet, x eine ganze Zahl von 1 bis 3, wobei y gleich Null ist, y

eine ganze Zahl von 1 bis 3, wobei x gleich Null und z gleich 2 ist, und z eine ganze

Zahl von 3 bis 6, vorzugsweise 3 oder 4, darstellt, wobei x gleich Null und y gleich 1 ist.

Als cyclische Ether eignen sich vor allem Epoxide, z. B. Ethylenoxid, Styroloxid, Propylenoxid oder Epichlorhydrin, sowie Glycidylether von ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen.

Als cyclische Acetale eignen sich vor allem cyclische Formale von aliphatischen oder cycloaliphatischen α,ω -Dienen mit 2 bis 8, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenstoffkette in Abständen von 2 Kohlenstoffatomen durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, z. B.:

- 10 Glykolformal (1,3-Dioxolan),
Propandiolformal (1,3-Dioxan)
Butandiolformal (1,3-Dioxepan) und
Diglykolformal (1,3,6-Trioxocan) sowie
4-Chlormethyl-1,3-dioxolan,
- 15 Hexandiolformal (1,3-Dioxonan) und
Butendiolformal (1,3-Dioxacyclohepten-5).

Als lineare Polyacetale eignen sich sowohl Homo- oder Copolymere der vorstehend definierten cyclischen Acetale als auch lineare Kondensate aus aliphatischen oder cycloaliphatischen α,ω -Dienen mit aliphatischen Aldehyden oder Thioaldehyden, vorzugsweise Formaldehyd. Insbesondere werden Homopolymere cyclischer Formale von aliphatischen α,ω -Dienen mit 2 bis 8, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen verwendet, z. B. Poly-(1,3-dioxolan), Poly-(1,3-dioxan) und Poly-(1,3-dioxepan).

Die Werte für die Viskositätszahl der erfindungsgemäß eingesetzten Polyoxymethylene (gemessen an einer Lösung des Polymeren in Hexafluorisopropanol, das mit methanolischer Natronlauge auf pH 8 bis 9 eingestellt ist, bei 25 °C in einer Konzentration von 0,3 g/100 ml) sollen im allgemeinen mindestens 160 (ml/g) betragen. Die Kristallitschmelzpunkte der Polyoxymethylene liegen im Bereich von 140 bis 180 °C, vorzugsweise 150 bis 170 °C, ihre Dichten

betragen 1,38 bis 1,45 g x ml⁻¹, vorzugsweise 1,40 bis 1,43 g x ml⁻¹ (gemessen nach DIN 53 479). In der Regel haben die verwendeten Polyoxymethylene ein zahlenmittleres Molekulargewicht \overline{M}_n von 2 000 bis 200 000, vorzugsweise von 10 000 bis 100 000, und einen Volumen-Fließindex (melt volume rate, MVR) bei 5 190 °C und einer Auflagekraft von 2,16 kg nach DIN ISO 1133 von 0,5 bis 200 cm³/10 min, vorzugsweise von 1 bis 70 cm³/10 min.

Die erfindungsgemäß verwendeten, vorzugsweise binären oder ternären Trioxan-Copolymeren werden in bekannter Weise durch Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart kationisch wirksamer Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 0 und 10 150 °C, vorzugsweise zwischen 70 und 140 °C, hergestellt (vgl. z. B. DE-AS 14 20 283). Als Katalysatoren werden hierbei beispielsweise Lewissäuren, wie Bortrifluorid oder Antimonpentafluorid, und Komplexverbindungen von solchen Lewissäuren, vorzugsweise Etherate, z. B. Bortrifluorid-diethyletherat oder Bortrifluorid-di-tert.-butyletherat, verwendet. Ferner sind geeignet Protonensäuren, 15 z. B. Perchlorsäure, sowie salzartige Verbindungen, z. B. Triphenylmethylhexafluorophosphat oder Triethyloxoniumtetrafluoroborat, Acetylperchlorat oder Ester der Perchlorsäure, z. B. Methoxymethylperchlorat oder tert.-Butylperchlorat. Zur Regelung des Molekulargewichts können alle Substanzen verwendet werden, von denen bekannt ist, daß sie bei der Polymerisation von 20 Trioxan als Kettenüberträger wirken. Die Polymerisation kann in Masse, Suspension oder Lösung erfolgen. Zur Entfernung instabiler Anteile können die Copolymeren einem thermischen oder hydrolytischen kontrollierten, partiellen Abbau bis zu primären Alkoholendgruppen unterworfen werden (vgl. z. B. DE-AS 14 45 273 und 14 45 294).

25 Die erfindungsgemäß verwendeten Homopolymeren des Formaldehyds oder des Trioxans werden ebenfalls in bekannter Weise durch katalytisches Polymerisieren des Monomeren hergestellt (vgl. z. B. DE-AS 10 37 705 und 11 37 215).

Ganz besondere Bedeutung haben Polymerisate erlangt, welche aus Trioxan und 1 bis 10 Gew.-% Ethylenoxid, 1,3-Dioxolan oder Butandiolformal aufgebaut sind. Als 30 zusätzliche Comonomere für Trioxan können bevorzugt noch Verbindungen mit mehreren polymerisierbaren Gruppen im Molekül, z. B. Alkylglycidylformale,

Polyglykoldiglycidylether, Alkandiol diglycidylether, z. B. 1,4-Butandiol diglycidylether oder Bis-(alkantriol)-triformale verwendet werden. Geeignet sind aber auch, insbesondere für die Herstellung von Terpolymeren des Trioxans, Diformale, z. B. Diglycerindiformal.

- 5 Üblicherweise werden sie in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge angewendet.

In dem Formkörper sind die Polyactale vorzugsweise in einer Menge von mindestens 40 Gew.-%, vorteilhafterweise mindestens 70 und insbesondere mindestens 95 Gew.-%, enthalten, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers.

- 10 Die Formmasse zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper kann auch übliche Zusatz- und Verstärkungsstoffe enthalten, wie zum Beispiel Fasern, insbesondere Glasfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, Mineralfasern, Verarbeitungshilfen, polymere Gleitstoffe, Gleitmittel mit äußerer und/oder innerer Gleitwirkung, ultrahochmolekulares Polyethylen (PE-UHMW), Polytetrafluorethylen
15 (PTFE) oder ein Pfropf-Copolymer, welches ein Produkt einer Pfropfreaktion aus einem Olefin-Polymer und einem Acrylnitril/Styrol-Copolymer ist, Antioxidantien, Haftvermittler, Wachse, Nukleierungsmittel, Entformungshilfen, Glaskugeln, mineralische Füllstoffe wie Kreide, Calciumcarbonat, Wollastonit, Siliciumdioxid, Talk, Glimmer, Montmorillonit, organisch modifiziert oder unmodifiziert, organisch
20 modifizierte oder unmodifizierte Schichtsilikate, mit dem flüssigkristallinen Kunststoff oder dem Polyarylsulfid Nanokomposite bildende Materialien oder Nylon-Nanokomposite oder Mischungen der vorgenannten Stoffe.

- Als Gleitmittel kann ein Gemisch aus einem Gleitmittel mit äußerer Gleitwirkung und aus einem Gleitmittel mit innerer Gleitwirkung eingesetzt werden. Das
25 Mischungsverhältnis Gleitmittel mit innerer Gleitwirkung zu Gleitmittel mit äußerer Gleitwirkung kann von 0 zu 100 bis 100 zu 0 Gewichtsteilen betragen. Als Gleitmittel mit überwiegend äußerer Gleitwirkung können feste und/oder flüssige Paraffine, Montansäureester, teilverseifte Montansäureester, Stearinsäuren, polare und/oder unpolare Polyethylenwachse, Poly- α -Olefin-Oligomere, Silikonöle, Polyalkylenglykole
30 und Perfluoralkylether eingesetzt werden. Seifen und Ester, auch teilverseifte, sind

sowohl Gleitmittel mit äußerer als auch innerer Gleitwirkung. Bevorzugt wird ein hochmolekulares, oxidiertes und damit polares Polyethylenwachs eingesetzt. Es verbessert das tribologische Verhalten und läßt die mechanischen Eigenschaften weniger stark abfallen. Als Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung wird
5- bevorzugt Stearylstearat eingesetzt.

Paraffine fest und flüssig, Stearinsäuren, Polyethylenwachse unpolar und polar, Poly- α -Olefin Oligomere, Silikonöle, Polyakylenglykole und Perfluoralkylether sind Gleitmittel mit äußerer Gleitwirkung. Seifen und Ester, auch teilverseifte, sind Gleitmittel mit sowohl äußerer als auch innerer Gleitwirkung. Montansäureester und
10 Montansäureester teilverseift sind Gleitmittel mit äußerer Gleitwirkung.

Das bevorzugte oxidierte Polyethylenwachs ist ein hochmolekulares, polares Wachs und besitzt im allgemeinen eine Säurezahl von 12 bis 20 mg KOH/g und eine Viskosität von 3000 bis 5000 mPa·s bei 140°C.

Als Gleitmittel mit überwiegend innerer Gleitwirkung sind zu nennen: Fettalkohole,
15 Dicarbonsäure-Ester, Fettsäure-Ester, Fettsäure, fettsaure Seifen, Fettamid, Wachsester und Stearylstearate wobei letztgenanntem der Vorzug gegeben wird. Gleitmittel werden beschrieben in Gächter/Müller, "Taschenbuch der Kunststoff-Additive", 3. Ausgabe, Carl Hanser Verlag München/Wien 1994, Seite 478-504 worauf Bezug genommen wird.

20 Die Formkörper der vorliegenden Erfindung weisen eine mikrozelluläre Struktur auf. Hierbei bezeichnet der Begriff „mikrozelluläre Struktur“, dass der Formkörper Hohlräume oder Zellen umfasst, die eine Größe von wenigen hundert Mikrometer aufweist. Diese Zellen sind im allgemeinen gleichmäßig in der den Formkörper bildenden Masse verteilt, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

25 Die Zellen weisen im allgemeinen eine sphärische Form auf, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Der Begriff sphärisch bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß die Zellen vorzugsweise eine kugelförmige Gestalt aufweisen, wobei dem Fachmann offensichtlich ist, dass aufgrund der Druckverhältnisse in der Form während dem Spritzguß auch Zellen mit anderer

Gestalt in dem Formkörper enthalten sein können, oder dass die Form der Zellen von der idealen Kugelgestalt abweichen kann.

Dementsprechend bedeutet der Begriff sphärisch, daß das Verhältnis von der größten Ausdehnung der Zellen zur geringsten Ausdehnung maximal 4, vorzugsweise maximal 2 beträgt, wobei diese Ausdehnungen jeweils durch den Schwerpunkt der Zellen gemessen werden. Vorzugsweise sind mindestens 70%, besonders bevorzugt mindestens 90%, bezogen auf die Zahl der Zellen, sphärisch.

Die Größe der Zellen, bei sphärischen Zellen der Durchmesser, liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 100µm, insbesondere 3 bis 80µm und besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 50µm. Diese Größe stellt den über die Zahl der Zellen bestimmten Mittelwert dar, der unter anderem durch Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahmen bestimmt werden kann.

Bedingt durch die mikrozelluläre Struktur liegt die Dichte der den Formkörper bildenden Masse, die das Volumen der Zellen der mikrozellulären Struktur umfasst, im allgemeinen unterhalb der Dichte der Formmasse vor der Herstellung des eine mikrozelluläre Struktur aufweisenden Formkörpers. Die Dichte des Formkörpers liegt vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 1,6 g/cm³, insbesondere von 1,2 bis 1,5 g/cm³ und besonders bevorzugt von 1,3 bis 1,4 g/cm³. Im allgemeinen liegt diese Dichte 2 bis 50 %, vorzugsweise 5 bis 30% und besonders bevorzugt 10 bis 25% unterhalb der Dichte der Formmasse vor der Herstellung des Formkörpers. Diese Größe kann bestimmt werden, indem man die Dichte des Formkörpers misst, anschließend den Formkörper schmilzt, ggf. entgast und die Dichte der abgekühlten Schmelze bestimmt. Durch das Schmelzen verliert die den Formkörper bildende Masse die mikrozelluläre Struktur.

Die Fließweglänge des erfindungsgemäßen Formkörpers ist an sich nicht kritisch und kann dementsprechend in weiten Bereichen liegen. Vorzugsweise liegt diese Größe jedoch im Bereich von 1 mm bis 250 cm, insbesondere 2 mm bis 200 cm und besonders bevorzugt im Bereich von 5 mm bis 140 cm. Diese Größe beschreibt die Länge des Weges zwischen der Einspritzstelle und dem am weitesten von dieser Einspritzstelle entfernten Punkt des Formkörpers. Diese Größe kann beispielsweise

durch direktes Messen am Formkörper bzw. am Werkzeug bestimmt werden, wobei der von der Formmasse zurückzulegende Fließweg innerhalb des Werkzeugs zu bestimmen ist.

- Diese Größe kann auch mittelbar abgeschätzt werden. Hierbei wird der Fließweg der Formmasse innerhalb einer Spirale gemessen, die einen Durchmesser aufweist, der der mittleren Wanddicke des Formkörpers entspricht. Die Fließweglänge des Formkörpers kann nun dadurch ermittelt werden, dass die Grenzviskosität der Formmasse ermittelt wird. Die Grenzviskosität bezeichnet die maximale Viskosität bei der das gerade Werkzeug vollständig gefüllt wird, wobei die Viskosität an der Einspritzstelle gemessen wird. Bei einer größeren Viskosität wird das Werkzeug nicht vollständig gefüllt, so dass Fehlstellen auftreten. Die so ermittelte Grenzviskosität dient zur Bestimmung des Fließweges der Formmasse innerhalb der Spirale. Wesentlich ist hierbei, daß zur Bestimmung der Fließweglänge innerhalb der Spirale die gleichen Verarbeitungsbedingungen gewählt werden wie zur Herstellung des Formkörpers. So müssen die Viskosität der Formmasse, die Werkzeug- und Masstemperatur, der Einspritzdruck usw. identisch sein.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Verhältnis von Fließweglänge zu Wanddickenunterschied im Bereich von 0,1 bis 1000, vorzugsweise 1 bis 500 und besonders bevorzugt 3 bis 100, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Der Begriff Durchbruch bezeichnet eine Fläche, bei der die Wanddicke des Formkörpers den Wert null annimmt. Hierbei ist diese Fläche vollständig von Formmasse umgeben, wobei die dritte Dimension die Wanddicke darstellt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte Formkörper mindestens ein, insbesondere mindestens zwei und besonders bevorzugt mindestens zehn Durchbrüche auf.

Vorzugsweise weisen die Durchbrüche eine Fläche von mindestens 1 mm², insbesondere mindestens 4 mm² und besonders bevorzugt mindestens 10 mm² auf, wobei sich diese Größe auf die Summe der Fläche aller Durchbrüche bezieht.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können die Formkörper unter anderem scharfe Ecken, Kanten, Rippen, Stege, Schraubdome, Schnapphaken und/oder Filmscharniere aufweisen.

- Die Formkörper der vorliegenden Erfindung können unter anderem auch Metall, beispielsweise Eisen, insbesondere Stahl, Nickel, Zinn, Zink, Chrom, Kupfer sowie Legierungen dieser Metalle enthalten. Derartige Formkörper können beispielsweise durch Metallspritzungen, unter anderem durch die sogenannte Outsert-Technik erhalten werden. Diese Formkörper zeichnen sich durch besonders eine hohe Festigkeit und Haltbarkeit auf, wobei sich dies insbesondere auf die Reißbildung des Kunststoffs bezieht, die bei den erfindungsgemäßen Formkörpern im Vergleich zu herkömmlichen Formkörpern besonders gering ist.

- Die Formkörper der vorliegenden Erfindung zeigen hervorragende mechanische Eigenschaften. So weisen bevorzugte der Formkörper ein Überdrehmoment von mindestens 7,8 Nm, insbesondere mindestens 8,0 Nm auf. Das Einschraubdrehmoment bevorzugter Formkörper beträgt mindestens 2,5 Nm, insbesondere mindestens 2,6 Nm. Diese Größen können mit 2 D Einschraubtiefe und 500 U/min bei 23°C bestimmt werden.

- Die Formkörper zeigen eine besonders geringe Neigung zur Bildung von Spannungsrissen. So zeigen bevorzugte Formkörper keine Spannungsrisse innerhalb von 5 Minuten, insbesondere von 10 Minuten nach 5 Minuten Tauchen in eine 50%ige Schwefelsäure bei 20°C.

- Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Formkörper durch Spritzgußverfahren hergestellt. Bevorzugt werden der Polyacetal umfassenden Schmelze bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt 10^{-8} bis 5 Gew.-%, insbesondere 10^{-4} bis 2 Gew.-% besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erhaltenen Mischung, eines Fluids zugegeben, welches sich im superkritischen Zustand befindet. Das Fluid und die Polymerschmelze werden nach allgemein bekannten Verfahren gegebenenfalls geschert und gemischt, zum Beispiel in einem Extruder oder einem Knetter, wobei das Fluid in der Polymerschmelze gelöst wird.

Die Menge des Fluids kann nach einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung so gewählt, dass die Lösung des Fluids in der Polymerschmelze bis zu 60% unter der Viskosität der reinen Polymerschmelze liegt. Diese Viskositätswerte können unter anderem durch die Menge des Fluids reguliert werden.

Die Mischung wird schnell in eine Spritzgußform gefüllt. Der Nachdruck, der von dem Gasdruck übernommen wird, kann bis auf Null reduziert werden. Der Injektionsdruck wird im Allgemeinen so gewählt, dass er bis zu 45%, vorteilhaft bis zu 30%, insbesondere bis zu 20% unter dem Injektionsdruck liegt, der bei Verwendung einer Polymerschmelze, die Polyacetale umfasst, üblicherweise notwendig ist. Bevorzugte Werte liegen im Bereich von 200 bis 2000 bar, insbesondere 300 bis 1000 bar und besonders bevorzugt von 300 bis 800 bar, wobei diese Werte sich auf der Spritzgußmaschine einstellen (je nach Bauteilgegebenheiten).

Der Schließdruck (Schließkraft) der Form kann auf bis zu 30%, vorteilhaft bis zu 25%, insbesondere bis zu 10% gegenüber den bekannten Verfahren bei Verwendung einer reinen Polyacetalschmelze gesenkt werden und liegt im Allgemeinen im Bereich von 500 N ($0,05 \text{ t/cm}^2$) bis 10.000 N (1 t/cm^2), vorteilhaft von 1000 N ($0,1 \text{ t/cm}^2$) bis 7000 N ($0,7 \text{ t/cm}^2$), insbesondere von 1200 N ($0,12 \text{ t/cm}^2$) bis 6100 N ($0,61 \text{ t/cm}^2$).

Die Massetemperatur, gemessen am Ausgang der Spritzdüse, kann in weiten Bereichen liegen und ist abhängig von dem Anteil an Fluid, der Molmasse der Polyacetale sowie von Additiven, beispielsweise Füllstoffen. Im allgemeinen liegt die Massetemperatur im Bereich von 150 bis 250°C, vorzugsweise 160 bis 230°C und besonders bevorzugt im Bereich von 175°C bis 210°C, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Werkzeugtemperatur kann ebenfalls in einem weiten Bereich liegen. Ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll, liegt die Werkzeugtemperatur im Bereich von 20°C bis 160°C, insbesondere 40°C bis 140°C und besonders bevorzugt 60°C und 120°C.

Als Fluid können prinzipiell alle geeigneten Fluide eingesetzt werden. Der Begriff Fluid soll verdeutlichen, daß sich das Gas bzw. die Flüssigkeit im überkritischen Zustand befindet. Derartige Fluide sind an sich bekannt, wobei im allgemeinen die überkritischen Daten der Stoffe, d.h., der jeweils überkritische Druck bzw. die überkritische Temperatur, aus Tabellen oder Nachschlagewerken entnommen werden können.

Zu den bevorzugten Stoffen, die als Fluid dienen können, gehören unter anderem Kohlendioxid (CO₂), Stickstoff, Distickstoffmonoxid, Ethylen, Propan und Ammoniak, bevorzugt sind jedoch atmosphärische Gase, insbesondere Kohlendioxid und Stickstoff.

Kohlendioxid liegt zum Beispiel bereits bei 31°C und 74 bar im superkritischen Zustand vor. Die kritische Temperatur liegt demnach nur unwesentlich oberhalb der üblichen Raumtemperatur. Gleiches gilt für den kritischen Druck von 74 bar. Tabelle 1 fasst wichtige Daten für Kohlendioxid und Stickstoff im superkritischen Zustand zusammen.

Tabelle 1: Wichtige Daten für CO₂ und N₂ im superkritischen Zustand

	Stickstoff	Kohlendioxid
T _{krit}	-146,89°C -233°F 126,26 K	31,06°C 88°F 304,21 K
P _{krit}	34 bar 500 psi	73,83 bar 1050 psi
Sättigungsgrad i. d. Schmelze	ca. 1,5%	ca. 6%
Anwendung bei	Erzeugung kleinerer Zellstrukturen	1. großer Gewichtsreduzierung 2. großer Wanddicke

Um superkritische Gase in der Spritzgusstechnik handhaben zu können, ist eine besondere Maschinenteknik notwendig. Zunächst wird das Kunststoffgranulat, wie beim herkömmlichen Spritzguss üblich, aufgeschmolzen. Im Zylinder der Spritzgussmaschine werden die superkritischen Gase dann der thermoplastischen Schmelze zugeführt. Um den Druck innerhalb des Zylinders stabil zu halten - das superkritische Gas also nicht vorzeitig ausgast -, muss der Zylinder dicht sein. Die Mischung aus Schmelze und superkritischem Gas wird anschließend mit hoher Geschwindigkeit und hohem Druck in das Werkzeug eingespritzt. Derartige Werkzeuge und Maschinen sind bekannt und beispielsweise in WO 00/73036 und WO 00/59702 beschrieben.

Nach dem Abkühlen des Formkörpers wird dieser der Form entnommen, wobei das Gas selbst nach kurzer Zeit in die Umgebung entweicht.

Die Formkörper der vorliegenden Erfindung können insbesondere im Automobilbau, in der Bauwirtschaft und im Sanitärbereich eingesetzt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne dass die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiel 1:

20

An einem komplexen technischen Teil mit den Abmessungen 90 mm x 120 mm und einer mittleren Wanddicke von 2 mm mit Schnapphaken und Schraubdomen wurden Spritzversuche mit Polyoxymethylen (POM) Hostaform C9021 AW erhältlich von Ticona GmbH durchgeführt. Die Fließweglänge des Bauteils betrug ca. 10 mm. Die Wanddicke an der dünnsten Stelle des Bauteils betrug 1 mm, wohingegen die maximale Wanddicke 4 mm betrug. Der Spritzguß wurde auf einer Maschine vom Typ KM 150520 / 90 erhältlich von Krauss Maffei durchgeführt. Die Masstemperatur betrug ca. 180 °C und die Werkzeugtemperatur ca. 60 °C. Als Fluid wurde Stickstoff eingesetzt, wobei die Schmelze 0,1 Gew.-% Fluid enthielt. Hierdurch wurde ein Formkörper erhalten, der ein Einschraubmoment von 2.7 Nm und ein

25

30

Überdrehmoment von 8.7 Nm, gemessen mit 2 D Einschraubtiefe und 500 U/min bei 23°C.

Die Festigkeit des komplexen Bauteils wurde in einem quasi-stationären

- 5 Zugversuch mit einem Bowdenzug-Nippel Durchmesser 3 mm bei 23 °C mit 10 mm/min Zuggeschwindigkeit gemessen und auf die Querschnittsfläche des Nippels bezogen. Die Festigkeit betrug 338 MPa, wobei der Formkörper 45 g wog.

Vergleichsbeispiel 1

10

Das Beispiel 1 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch kein Fluid zugegeben wurde. Es wurde ein Formkörper mit einem Gewicht von 50 g erhalten, dessen Einschraubmoment ca. 2.4 Nm und dessen Überdrehmoment 7.5 Nm betrug. Die entsprechende Festigkeit betrug 336 MPa.

15

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2

- In diesem Versuch wurden an den gemäß Beispiel 1 bzw. Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Formteile Eigenspannungen und Chemikalienbeständigkeit in einem Säure Tauchtest ermittelt. Die Teile wurden 5 min in 50 % ige Schwefelsäure
- 20 eingetaucht und innerhalb der nächsten 5-10 min beurteilt. Als Beurteilungskriterium wurde optisch sichtbare Rissbildung herangezogen. Hierbei verhielten sich die Formteile, die gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellt wurden, gleich, es traten sofort Risse an Wanddickenunterschieden, Ecken und Kanten auf. An den Formteilen gemäß Beispiel 1 konnten nach dieser Zeit keine Risse festgestellt werden.
- 25 Daraufhin wurden die Teile 10 min getaucht, auch nach dieser Zeit konnten keine Risse gefunden werden. Die Teile wurden deshalb für ca. 20 Stunden gelagert und dann nochmals beurteilt. Bei den Formteilen, die gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellt wurden, zeigte sich eine enorme Steigerung der Rissbildung über das gesamte Teil verteilt. An den Formteilen gemäß Beispiel 1 konnte nach dieser
- 30 Lagerdauer ebenfalls Rissbildung am gesamten Teil festgestellt werden, jedoch ist die Rissausbildung und Risshäufigkeit wesentlich geringer als bei den Kompaktteilen, die gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellt wurden.

Patentansprüche

1. Formkörper enthaltend Polyacetal mit Wanddickenunterschieden und mikrozellulärer Struktur, der bessere mechanische Eigenschaften und/oder chemische Beständigkeit aufweist als ein entsprechender massiver Formkörper.
2. Formkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mikrozelluläre Struktur eine Zellgröße im Bereich von 1 bis 100 μm aufweist.
3. Formkörper gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Herstellung des Formkörpers eingesetzte Formmasse mindestens 40 Gew.-% Polyacetal enthält.
4. Formkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine Dichte im Bereich von 1,0 g/cm^3 bis 1,6 g/cm^3 aufweist.
5. Formkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine um 2 bis 50 % geringere Dichte als die zur Herstellung des Formkörpers verwendete Formmasse aufweist.
6. Formkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ein Überdrehmoment von mindestens 7,8 Nm aufweist.
7. Formkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ein Einschraubdrehmoment von mindestens 2,5 Nm aufweist.
8. Formkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper keine Spannungsrisse

innerhalb von 10 Minuten nach 5 Minuten Tauchen in eine 50%ige Schwefelsäure aufweist.

9. Formkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacetal ein Copolymer ist.
- 5 10. Formkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper Metall umfasst.
11. Formkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper scharfe Ecken, Kanten, Rippen, Stege, Schraubdome, Schnapphaken und/oder Filmscharniere
10 aufweist.
12. Formkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper mindestens einen Durchbruch aufweist.
13. Formkörper gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die
15 Durchbrüche eine Fläche von mindestens 1 mm^2 aufweisen, bezogen auf die Summe der Fläche aller Durchbrüche.
14. Formkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine mittlere Wanddicke im Bereich von 0,1 bis 100 mm aufweist.
- 20 15. Formkörper gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz zwischen dessen minimaler Wanddicke und dessen maximaler Wanddicke mindestens 1 mm, bevorzugt mindestens 3 mm und besonders bevorzugt mindestens 5 mm beträgt.

16. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass eine homogene, Polyacetal umfassende Schmelze erzeugt wird, bis zu 30 Gew.-% eines Fluids in der Polyacetal umfassenden Schmelze gelöst wird, das sich bei den Plastifizierungsbedingungen über dem kritischen Punkt befindet, und die Mischung in eine Spritzgußform gefüllt wird.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Fluids so gewählt wird, daß die Viskosität der Polyacetal umfassenden Schmelze mit gelöstem Fluid bei gleicher Temperatur und Scherung bis zu 60% unter der Viskosität der reinen Polyacetal umfassenden Schmelze liegt.
18. Verfahren gemäß Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Schließdruck der Spritzgußform im Bereich von 500 N ($0,05 \text{ t/cm}^2$) bis 10.000 N (1 t/cm^2) liegt und/oder höchstens 30% des bei Verwendung einer reinen Polyacetal umfassenden Schmelze verwendeten Schließdrucks beträgt.
19. Verfahren gemäß Anspruch 16, 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass als Fluid Stickstoff oder Kohlendioxid eingesetzt werden.
20. Verwendung eines Formkörpers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 im Automobilbau, in der Bauwirtschaft und im Sanitärbereich.